

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 1 月 20 日 (20.01.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/005546 A1

(51) 国際特許分類: C08L 101/00, 21/00, B60C 1/00

LTD.) [JP/JP]; 〒1058685 東京都港区新橋 5 丁目 3 6 番
1 1 号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/010167

(22) 国際出願日: 2004 年 7 月 9 日 (09.07.2004)

(72) 発明者; および

(25) 国際出願の言語: 日本語

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 金成 大輔 (KANENARI, Daisuke) [JP/JP]; 〒2548601 神奈川県平塚市
追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP).

(26) 国際公開の言語: 日本語

(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423
東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(30) 優先権データ:
特願2003-194321 2003 年 7 月 9 日 (09.07.2003) JP
特願2003-198484 2003 年 7 月 17 日 (17.07.2003) JP

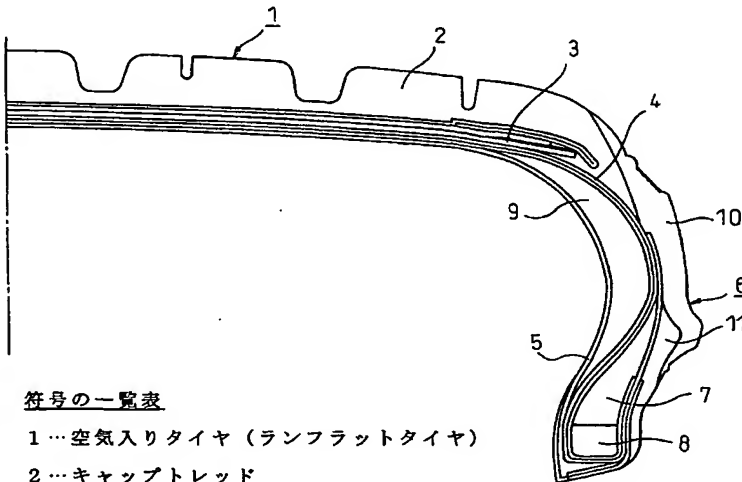
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 横浜ゴム株式会社 (THE YOKOHAMA RUBBER CO.,

[続葉有]

(54) Title: RUBBER COMPOSITION AND PNEUMATIC TIRE MADE FROM THE SAME

(54) 発明の名称: ゴム組成物及びそれを用いた空気入りタイヤ



符号の一覧表

- 1 … 空気入りタイヤ (ランフラットタイヤ)
- 2 … キャップトレッド
- 3 … ベルト
- 4 … カーカス
- 5 … インナーライナー
- 6 … サイドトレッド
- 7 … ビードフィラー
- 8 … ビード
- 9 … 三日月形状のサイド補強ゴム層
- 10 … サイドウォール
- 11 … リムクッション

(57) Abstract: A rubber composition which comprises (A) 95 to 60 pts.wt., excluding 60 pts.wt., of a rubber selected among NR, IR, SBR, BR, EPM, EPDM, and a silicone rubber and/or fluororubber and (B) 5 to 40 pts.wt., excluding 40 pts.wt., of a polar polymer having a solubility parameter (Sp value) of 17.6 (Pa^{1/2}) or larger and a weight-average molecular weight of 10⁵ or higher. The rubber composition is highly reduced in the blooming of a crosslinking agent and has a high hardness. It is crosslinked with a peroxide.

[続葉有]



ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

(A) NR、IR、SBR、BR、EPM、EPDM、シリコーンゴム及び／又はフッ素ゴムから選ばれるゴム95重量部以下60重量部超並びに(B)溶解度パラメータ(S_p 値)が $17.6(Pa^{1/2})$ 以上で、重量平均分子量が 10^5 以上の極性ポリマー5重量部40重量部未満を含んでなる、架橋剤の耐ブルーム性に優れかつ高硬度の過酸化物架橋されるゴム組成物。

明 細 書

ゴム組成物及びそれを用いた空気入りタイヤ

技術分野

本発明は架橋剤の耐ブルーム性の改良された高硬度ゴム組成物、特に汎用ゴムとの接着性に優れた高硬度のゴム組成物及びそれをサイド補強層又はビードフィラーに用いた、特にランフラット性能を有する空気入りタイヤに関する。

背景技術

従来から高硬度のゴムを得る手段として、ゴム中に架橋剤を多量配合することが一般的に用いられる。しかし、架橋剤は一般的に汎用ゴムなどの低極性ゴムに対する溶解性が低いため、多量の架橋剤を配合したゴムを一定期間以上放置すると、架橋剤がゴム表面にブルーム（析出）してしまうという問題があった。このような問題を解決する方法として、ゴムを硫黄を用いて架橋する場合には不溶性硫黄を使うことでブルームをある程度抑止することが可能となるが、パーオキシサイドのような非硫黄系架橋剤で架橋するゴムの場合は、前記不溶性硫黄を配合することのような解決法はなかった。しかしながら、耐熱性が必要とされる用途に用いられるゴム（例えばEPDM）の場合には硫黄架橋よりもパーオキシサイド架橋のほうが耐熱性などに優れているので好ましいが、パーオキシサイド架橋によって得られるゴムは一般的に硫黄架橋によって得られるゴムに比べてモジュラスなどの物性が低いという問題があった（例えば特開平6-191805号公報参照）。

一方、パンクやバーストなどによってタイヤ内圧が急速に低下し

ても一定の距離を走れるランフラットタイヤが知られており、例えば水素化ニトリルゴムにメタクリル酸亜鉛などを配合したゴム組成物を三日月断面形状のサイド補強ゴム層に使用したランフラット性を有する空気入りタイヤが提案されている（特開平 1 1 - 1 0 0 4 6 3 号公報参照）。このゴム組成物はランフラットタイヤのサイド補強層に適した高硬度を示すが、タイヤに用いられる汎用ゴムとの加硫接着性が十分でなく、接着ゴム層が必要であり、そのため生産性に劣るという問題があった。前記水素化ニトリルゴムにメタクリル酸亜鉛などを配合したゴム組成物の使用量を減らすと、加硫接着性は向上するが、サイド補強ゴムに必要な硬度が得られなくなるという問題があった。

発明の開示

従って、本発明は、前述の従来技術の問題点を排除して、架橋剤の耐ブルーム性に優れかつ高強度のゴム組成物を提供することを目的とする。

本発明は、また、前記組成物の中でも特に汎用ゴムとの加硫接着性に優れた高強度のゴム組成物を、接着ゴム層を用いることなく、サイド補強ゴム層及び／又はビードフィラー部に用いたランフラット性能を有する空気入りタイヤを提供することを目的とする。

本発明に従えば、（A）天然ゴム（NR）、ポリイソpreneゴム（IR）、スチレンーブタジエン共重合体ゴム（SBR）、ポリブタジエンゴム（BR）、エチレンープロピレンゴム（EPM）、エチレンープロピレンージエン三元共重合体ゴム（EPDM）、シリコンゴム及びフッ素ゴムから選ばれる少なくとも 1 種のゴム 95 重量部以下 60 重量部超並びに（B）溶解度パラメータ（Sp 値）が 17.6（Pa^{1/2}）以上で、重量平均分子量が 10⁵ 以上の極

性ポリマー 5 重量部以上 40 重量部未満（但し、成分（A）及び（B）の合計量 100 重量部）を含んでなる、耐ブルーム性に優れた、過酸化物架橋されるゴム組成物並びにそれを用いた空気入りタイヤが提供される。

本発明に従えば、また、（A'）ポリブタジエンゴム 40 重量部以上を含むゴム成分、（B'）共役ジエン単位の含有量が 30 重量 % 以下であるエチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン系高飽和共重合体ゴム 100 重量部にエチレン性不飽和カルボン酸の金属塩 20 ～ 120 重量部を配合した組成物を、成分（A'）と成分（B'）との合計量 100 重量部当たり、5 ～ 40 重量部並びに（C）窒素吸着比表面積が $70 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下のカーボンプラックを、成分（A'）と成分（B'）との合計量 100 重量部当たり、成分（B'）と成分（C）との合計量が 20 ～ 70 重量部となるような量で含んでなり、有機過酸化物で架橋させたゴム組成物並びにこれを、特にサイド補強ゴム層及び／又はビードフィラーに、用いたランフラット性能を有する空気入りタイヤが提供される。

図面の簡単な説明

図 1 はランフラット性能を有する空気入りタイヤにおけるサイド補強ゴム層の配置部位の好ましい態様を示す子午線方向半断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明者らは、前記課題を解決するために、研究を進めた結果、過酸化物で架橋することができるゴムのうち、NR, IR, SBR, BR, EPM, EPDM、シリコーンゴム及び／又はフッ素ゴムから選ばれる少なくとも 1 種のゴム（A）に、溶解度パラメータ（

S_p値)が17.6 ($P a^{1/2}$)以上で重量平均分子量が 10^5 以上、好ましくは $10^5 \sim 10^7$ の極性ポリマー(B)を上記過酸化物架橋されるゴム(A)との合計量100重量部に対し、5重量部以上40重量部未満、好ましくは10~30重量部配合することによって、前記課題を解決したゴム組成物を得ることに成功した。なお、上記S_p値は、例えば日本ゴム協会編「新版ゴム技術の基礎」(1999年4月30日発行)の第101頁に記載されたものであり、重量平均分子量はゲル透過クロマトグラフィー(Gel Permeation Chromatograph)によって測定されたものである。

前記極性ポリマー(B)としては、共役ジエン単位の含有量が30重量%以下、更に好ましくは5~20重量%のエチレン性不飽和ニトリル-共役ジエン系高飽和ゴム100重量部に、エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩20~120重量部、更に好ましくは30~100重量部、を使用するのが好ましい。特に前記極性ポリマーとしてH-NBR(水素化アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム)にメタクリル酸亜鉛を配合したゴム組成物(例えば日本ゼオン(株)からの市販のZSC(商標名))を用いると、従来のパーオキサイド架橋ゴムの欠点である低物性(例えば低モジュラス、低耐屈曲疲労性など)を効果的に解決することができる。

本発明において、前記極性ポリマー(B)の配合量が5重量部未満では耐ブルーム性に劣り、40重量部以上では他のゴムとの接着性や破断強度などの物性が低下するので好ましくない。また極性ポリマー(B)重量平均の分子量が 10^5 未満では、極性ポリマー自身が、ゴム中に留まることができずに、ブリードしてしまうおそれがあるので好ましくない。

本発明に従ったゴム組成物に配合される前記極性ポリマー(B)の具体例をあげれば以下の通りである(なおカッコ内はその典型的

な S p 値を示す)。ハイスチレン S B R (17.6~17.8)、ポリスチレン (17.6~21.1)、N B R (17.6~21.5)、多硫化ゴム (18.4~19.2)、塩化ゴム (19.2)、アクリルゴム (17.8~18.5)、ウレタンゴム (20.5)、一部のクロロプレンゴム (~19.2)、ポリメタクリル酸メチル (18.6~19.4) ポリ酢酸ビニル (19.2~19.6)、一部のクロロスルホン化ポリエチレン (17.6~20.0)、ポリエチレンテレフタレート (21.9)、エポキシ樹脂 (22.3)、フェノール樹脂 (23.1)。

また、もともと S p 値が 17.6 以下のポリマーを変性して極性を高めた変性ポリマーを用いてもよく、そのような例としては、エポキシ化天然ゴム、エポキシ化 S B S、E-GMA-MA などのエポキシ変性ポリマー、マレイン化 B R、マレイン化 I R、マレイン化 S B S、マレイン化 P E などのマレイン酸変性ポリマー、カルボキシル化 N B R、カルボキシル化 S B R などのカルボキシル変性ポリマーなどをあげることができる。

本発明においてゴムの架橋に使用する過酸化物としては、ゴム組成物の架橋用に使用することができる任意の有機過酸化物とすることができ、具体的には例えば、ジクミルパーオキサイド、ジー t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、 α, α' -ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼンなどが挙げられる。これらの有機過酸化物は、1種又はそれ以上の任意の混合物としても使用することができる、ゴム 100 重量部に対して、0.2~10 重量部、更に好ましくは 0.2~6 重量部配合することが好ましい。この有

機過酸化物の使用量にも特に限定はなく、一般的には0.2～10重量部の範囲で使用されるが、本発明のゴム組成物は特に1.5重量部以上の多量配合で有効である。

本発明の別の態様に係るゴム組成物は、成分(A)として(A')ポリブタジエンゴム(BR)40重量部以上を含むゴム成分、成分(B)として(B')共役ジエン単位の含有量が30重量%以下であるエチレン性不飽和ニトリル共役ジエン系高飽和共重合体ゴム(以下、単に「前記水素化ニトリルゴム」ということがある。)100重量部にメタクリル酸亜鉛などのエチレン性不飽和カルボン酸の金属塩を配合したゴム組成物を、成分(A')と成分(B')との合計量100重量部当たり、5～40重量部配合し、更に(C)窒素吸着比表面積(N_2 SA)が $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のカーボンブラックを、成分(A')と成分(B')との合計量100重量部当たり、前記(B)成分のゴム組成物との合計量が20～70重量部となるような量で配合し、有機過酸化物で架橋させたゴム組成物である。

本発明者らは、前記ゴム組成物が、例えば図1に示す空気入りタイヤ1におけるサイドウォール部10のカーカス層4とインナーライナー層5との間に挿入、配置する三日月断面形状のサイド補強ゴム層9を構成する材料に用いると、このサイド補強ゴム層9を発熱性の増加なく高弾性化することができ、かつ高温時の弾性率低下が少ないので、転がり抵抗を増加させることなく、ランフラット性の向上を図ることができることを見出した。また、本発明のゴム組成物は架橋密度を高くしても従来のゴム組成物に比べ高い耐久性を有するため、サイド補強ゴム層9の断面積を減少させてもサイド補強ゴム層9の耐久性を従来と同等にできるので、ランフラット性を低下させることなく、軽量なランフラットタイヤを得ることができ、

しかも汎用ゴムとの接着性にも優れていることを見出したものである。なお、図 1 において 2 はキャップトレッド、3 はベルト、6 はサイドトレッド、7 はビードフィラー、8 はビード、11 はリムクッションを示す。

本発明の第二の態様では、前記水素化ニトリルゴムとしては、その共役ジエン単位の含有量が 30 重量%以下、好ましくは 20 重量%以下であるエチレン性不飽和ニトリル共役ジエン系高飽和共重合体ゴムを使用する。この共役ジエン単位の含有量が 30 重量%を超えると、つまり部分水素添加率が約 50 %未満であると、ゴム組成物の強度が不十分となり、所望の強度が得られないので好ましくない。

前記水素化ニトリルゴムは公知のポリマーであり、アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどのエチレン性不飽和ニトリルと 1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエンなどの共役ジエンとの共重合体、上記の 2 種の単量体と共重合可能な単量体、例えばビニル芳香族化合物、(メタ)アクリル酸、アルキル(メタ)アクリレート、アルコキシアルキル(メタ)アクリレート、シアノアルキル(メタ)アクリレートなどとの多元共重合体であって、具体的には、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル-イソプレン共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-イソプレン共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-アクリレート共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-アクリレート-メタクリル酸共重合ゴム等を挙げることができる。これらのゴムは、好ましくはエチレン性不飽和ニトリル単位を 30 ~ 60 重量%含み、共役ジエン単位の部分水素化等の手段により共役ジエン単位を 30 重量%以下、好ましくは 20 重量%以下としたものである。

本発明に係る空気入りタイヤの三日月断面形状のサイド補強ゴム

層は、前記水素化ニトリルゴム 100 重量部に対して、メタクリル酸亜鉛などのエチレン性不飽和カルボン酸の金属塩 20～120 重量部、好ましくは 30～100 重量部を配合した水素化ニトリルゴム含有組成物 (B') を成分 (A') 及び (B') の合計量 100 重量部当り、5～40 重量部と、窒素吸着比表面積が $70 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下のカーボンプラック (C) を前記成分 (A') 及び (B') の合計量 100 重量部当り、成分 (B') と成分 (C) との配合量の合計が 20～70 重量部、好ましくは 30～60 重量部となるようなゴム組成物をもって構成することが必要である。前記水素化ニトリルゴム含有組成物 (B') において、前記水素化ニトリルゴムが 40 重量部を超えるとタイヤ用ゴムとの接着性が不良になるので従来のタイヤ構成のように接着ゴム層を別途設ける必要があるので好ましくない。また、水素化ニトリルゴム含有組成物 (B') に配合するエチレン性不飽和カルボン酸の金属塩が 20 重量部未満であるとサイド補強ゴム層に要求される高硬度が得られず、120 重量部を超えるとタイヤゴムとの接着性が不良になったり、ゴムの発熱性が大きくなり過ぎたりするので好ましくない。

本発明に従えば、更に窒素吸着比表面積 (JIS K6217 の 7 項 A 法に従って測定) が $70 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下、好ましくは 20～60 m^2 / g のカーボンプラックを前記成分 (B') との合計量が、成分 (A') 及び (B') の合計量 100 重量部に対し、20～70 重量部となるような量で配合する。このカーボンプラック (C) の窒素吸着比表面積が大き過ぎるとゴムの発熱性が大きくなるので好ましくなく、また配合量が少な過ぎるとサイド補強ゴム層に要求される高硬度が得られないので好ましくなく、逆に多過ぎるとゴムの発熱性が大きくなるので好ましくない。

前記水素化ニトリルゴム組成物 (B') 中に前記エチレン性不飽

和カルボン酸の金属塩を混合する方法は特に限定されず、例えば通常ゴム工業において用いられるロール、バンバリー、ニーダー、1軸混練機、2軸混練機などの混合機を使用することができる。また、水素化ニトリルゴムに直接エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩を混合する方法のほかに、先ず水素化ニトリルゴムに酸化亜鉛、炭酸亜鉛などの金属化合物を配合し、十分に分散させた後、エチレン性不飽和カルボン酸を混合又は吸収させ、ポリマー中でエチレン性不飽和カルボン酸の金属塩を生成させる方法を採用してもよく、この方法は、エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩の非常に良い分散が得られるので好ましい。また、水素化ニトリルゴムにメタクリル酸亜鉛と亜鉛化合物が予め分散されている組成物を用いるのも好ましく、これは日本ゼオン（株）から「ZSC」（商標名）シリーズ、例えばZSC2295、ZSC2295N、ZSC2395、ZSC2298などとして市販されており、容易に入手可能である。

なお、水素化ニトリルゴム組成物（B'）は前述の有機過酸化物を用いて架橋することが必須であり、その使用量は前記成分（A'）及び（B'）の合計量100重量部に対し、0.2～10重量部であるのが好ましく、0.2～6重量部であるのが更に好ましい。

本発明に係るいずれのゴム組成物にも、前記した必須成分に加えて、その他のカーボンプラックやシリカなどの補強剤（フィラー）、共架橋剤、各種軟化剤、老化防止剤、可塑剤などのタイヤ用、その他一般ゴム用に一般的に配合されている各種添加剤を配合することができ、かかる添加剤は一般的な方法で混練して組成物とし、架橋するのに使用することができる。これらの添加剤の配合量は本発明の目的に反しない限り、従来一般的な配合量とすることができる。

本発明によれば、耐ブルーム性の改良された高硬度、高物性のゴ

ム組成物が得られるので、タイヤ用、特に、リムクッション、アンダートレッド、ホース、ベルト、靴底、エンジンマウント、ウェザーストリップ、等速ジョイントブーツ、ブッシュ類などのゴム製品として有用である。かかるゴム製品の製造方法も従前通りとすることができ、また本発明の第二の態様によればランフラット性能を有する空気入りタイヤのサイド補強ゴム及び／又はビードフィラーなどとして使用するのに有用である。

実施例

以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

実施例 I - 1 ~ I - 4 及び比較例 I - 1 ~ I - 4

表 I - 1 に示す配合において、加硫促進剤、硫黄、有機過酸化物、共架橋剤を除く成分を 1.5 リットルの密閉型ミキサーで 3 ~ 5 分間混練し、 $165 \pm 5^{\circ}\text{C}$ に達したときに放出してマスターバッチを得た。このマスターバッチに加硫促進剤、硫黄、有機過酸化物、共架橋剤を 8 インチのオープンロールで混練し、ゴム組成物を得た。

得られたゴム組成物（未加硫）についてブルーム試験（目視判定）した。次に、この組成物を $15 \times 15 \times 0.2 \text{ cm}$ の金型中で 160°C で 20 分間プレス加硫して目的とする試験片（ゴムシート）を調製し、加硫物性（JIS K 6251 に準拠して老化前及び老化後の 100% モジュラス及び破断伸びを測定）を評価した。結果を表 I - 1 に示す。

表 I-1

原料名	比較例				実施例			
	I-1	I-2	I-3	I-4	I-1	I-2	I-3	I-4
配合 (重量部)								
天然ゴム	60	60	60	60	55	55	50	55
SBR	40	40	40	—	—	—	—	40
BR	—	—	—	40	40	40	30	—
NBR	—	—	—	—	5	—	—	—
HNBR/ZnMA複合体	—	—	—	—	—	5	20	—
エポキシ化SBS	—	—	—	—	—	—	—	5
カーボン	50	50	50	50	50	50	40	50
亜鉛華	5	5	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1
老化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1
油処理硫黄	4	—	—	—	—	—	—	—
不溶性硫黄	—	4	—	—	—	—	—	—
加硫促進剤	2	2	—	—	—	—	—	—
有機過酸化物	—	—	3	3	3	3	3	3
共架橋剤	—	—	1	1	1	1	1	1
ブルーム試験*1								
目視判定	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
混合24時間後	○	○	△	△	◎	◎	◎	◎
混合3日後	△	○	×	×	○	○	◎	○
混合2週間後	×	△	×	×	△	△	○	△
混合1ヶ月後								
物性試験								
初期 (未老化)	4.0	4.2	3.3	2.9	3.5	4.9	7.5	3.2
100%モジュラス(MPa)	410	430	390	350	360	410	450	380
破断伸び(%)	5.3	5.6	3.4	3.1	3.7	4.9	7.6	3.3
熱老化(80℃、1週間)後	350	350	380	340	350	400	450	370
100%モジュラス(MPa)								
破断伸び(%)								
モジュラス変化率(老化/初期)	1.33	1.33	1.03	1.07	1.06	1.00	1.01	1.03

*1: ブルーム試験判定基準

◎: 未加硫ゴム表面に全く配合剤の結晶が認められない
 ○: ルーペで見るとり配合剤の結晶が確認できる程度
 △: 肉眼ではつきき表面が配合剤結晶で真っ白に覆われている
 ×: 未加硫ゴム表面が配合剤結晶で真っ白に覆われている

表 I - 1 脚注

天然ゴム	R S S # 3
S B R	N i p o l 1 5 0 2 (日本ゼオン)
B R	N i p o l B R 1 2 2 0 (日本ゼオン)
N B R	N i p o l D N 4 0 1 (日本ゼオン)
H N B R / Z n M A	Z S C 2 3 9 5 (日本ゼオン)
エポキシ化 S B S	エポフレンド A 1 0 2 0 (ダイセル化学)
カーボン	シースト 3 0 0 (東海カーボン)
亜鉛華	亜鉛華 # 3 (正同化学)
ステアリン酸	ビーズステアリン酸 (花王)
老化防止剤	ノクラック 6 C (大内新興化学)
油処理硫黄	油処理イオウ (軽井沢精練所)
不溶性硫黄	クリステックス H S O T 2 0 (アクゾノ ーベル)
加硫促進剤	ノクセラー N S - P (大内新興化学)
有機過酸化物	パーカドックス 1 4 / 4 0 (化薬アクゾ)
共架橋剤	アクリエステル T M P (三菱レーヨン)

表 I - 1 に示す通り、比較例 I - 1 は通常の硫黄を用いた例であるが、混合後 1 ヶ月で真っ白にブルームし、耐熱老化性も悪い。比較例 I - 2 は不溶性硫黄を用いた例であるが、耐ブルーム性は改善されているが、耐熱老化性は悪い。比較例 I - 3 は有機過酸化物を用いた例であるが、硫黄加硫より耐ブルーム性は悪くなり、初期物性は低い。比較例 I - 4 は有機過酸化物を用いた例であるが、硫黄加硫より耐ブルーム性は悪くなり、初期物性は低い。

実施例 I - 1 は極性ポリマーとして N B R を用いた例であるが、耐ブルーム性が大幅に改善された。実施例 I - 2 は極性ポリマーとして H N B R / Z n M A 複合体を用いた例であるが、耐ブルーム性

が大幅に改善され、モジュラスが改善された。実施例 I - 3 は Z S C の量を増量した例であるが、さらに耐ブルーム性が改善され、物性が大幅に改善された。実施例 I - 4 は極性ポリマーとして E S B S を用いた例であるが、これも耐ブルーム性が改良されている。

標準例 II - 1、実施例 II - 1 ~ II - 5 及び比較例 II - 1 ~ II - 4

サンプルの調製

表 II - 1 に示す配合に従って、有機過酸化物と共架橋剤を除く成分を 16 リットルの密閉型ミキサーで 3 ~ 5 分間混練し、 $165 \pm 5^{\circ}\text{C}$ に達したときに放出し、これに有機過酸化物及び共架橋剤をオープンロールで混練し、得られたゴム組成物を $15 \times 15 \times 0.2$ cm の金型中で 160°C で 20 分間架橋させてゴムシートを調製し、以下に示す試験法で架橋ゴムの物性を測定した。結果は表 II - 1 に示す。

ゴム物性評価試験法

50 % モジュラス (MPa) : J I S K 6 2 5 1 に準拠して測定

$\tan \delta$ (100°C) : 東洋精機製粘弾性スペクトロメータを用い、伸長変形歪率 $10 \pm 2\%$ 、振動数 20 Hz の条件で測定

ランフラット耐久試験

205 / 55 R 16 の試験タイヤを排気量 2500 cc の F R 乗用車の前輪右側に取り付け、まず空気圧 200 kPa、90 km/h で周回路を反時計回りに 2 周予備走行を行い、その後バルブのコアを抜き空気圧ゼロの状態 で 90 km/h の速度で反時計回りに走行し、テストドライバーがタイヤ故障による異常振動を感じ、走行を中止するまでの走行距離を、標準例のタイヤを 100 とした指数で表す。

(数字が大きい方がランフラット耐久性が優れていることを示す)

表II-1

表 II-1														
標準例	比較例				比較例				実施例					
II-1	II-1	II-2	II-3	II-4	II-1	II-2	II-3	II-4	II-1	II-2	II-3	II-4	II-5	
配合成分 (重量部)														
天然ゴム (RSS#3)	40	40	60	50	20	30	20	20	30	20	20	20	20	
BR (Nipol BR1220、日本ゼオン)	—	—	30	40	45	40	60	75	40	60	75	45	45	
HNBR/ZnMA複合体 (ZSC 2395、日本ゼオン)	60	60	10	10	35	30	20	5	30	20	5	35	35	
カーボンFEF級 (HTC#100、新日化カーボン)*1	10	10	20	0	—	10	30	60	10	30	60	35	—	
カーボンGPF級 (HTC#G、新日化カーボン)*1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35	
カーボンHAF級 (シヨウプラックN339、昭和キャボット)*1	—	—	—	—	35	—	—	—	—	—	—	—	—	
酸化亜鉛 (亜鉛華#3、正同化学)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
ステアリン酸 (ビーズステアリン酸、花王)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
有機過酸化物 (パーカドックス14/40、化薬アクゾ)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
共架橋剤 (アクリエスデルTMP、三菱レーヨン)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
物性試験														
50%モジュラス (MPa)	4.9	4.9	2.8	2.4	7.7	3.8	5.6	4.5	6.8	3.8	5.6	4.5	6.8	6.4
tan δ (100℃)	0.15	0.15	0.18	0.06	0.20	0.09	0.07	0.11	0.14	0.09	0.07	0.11	0.14	0.10
ランフラット耐久試験														
接着ゴム層*2	あり	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
ランフラット走行距離 (指数)	100	18	62	80	68	125	180	136	100	125	180	136	100	130

*1: 使用カーボンブラックの比表面積 (m^2/g)

HTC#100 35

HTC#G 25

シヨウプラックN339 90

*2: 表II-2参照

表II-2：接着ゴム層

配合成分	配合量 (重量部)
天然ゴム (RSS#3)	60
HNBR/ZnMA複合体 (ZSC 2395、日本ゼオン (株)製)	40
カーボンFEF級 (シースト300、東海カーボン (株)製)	30
酸化亜鉛 (亜鉛華#3、正同化学 (株)製)	5
ステアリン酸 (ビーズステアリン酸、花王 (株)製)	1.5
老化防止剤 (ノクラック6C、大内新興化学 (株)製)	2
芳香族系石油樹脂 (FR-120、富士興産 (株)製)	10
有機過酸化物 (パーカドックス14/40、化薬アクトゾ (株)製)	3
共架橋剤 (DAPモノマー、ダイソー (株)製)	15

標準例II-1は特開2002-30187号公報に記載の方法によったもので、接着ゴム層のある例でこのタイヤを耐久性試験の基準とした。比較例II-1は接着ゴム層を省いた場合で補強ゴムの剥がれにより早期故障した。比較例II-2はHNBR/ZnMA複合体を減らしてBRを入れた例でBRが少ないと、発熱により早期に故障した。比較例II-3はBRを増量しても、HNBR/ZnMA複合体とカーボンブラックの量が少ないと、硬さ不足で早期に故障した。比較例II-4は窒素吸着比表面積が70以上のカーボンブラックを使うと、発熱が大きくなり耐久性が低下した。

実施例II-1はBR、HNBR/ZnMA複合体、カーボンブラックの量を適切に配合した例。剥がれもなく耐久性が向上した。実施例II-2はBRをさらに増量すると、耐久性がさらに向上した。実施例II-3はカーボンブラックとHNBR/ZnMA複合体の合計量が70重量部以下であれば、良い耐久性を示す。実施例II-4は窒素吸着比表面積がさらに小さいカーボンブラックを使うと、 t_a と δ が下がってさらに耐久性が向上した。

産業上の利用可能性

以上の通り、Sp値が $17.6 \text{ Pa}^{1/2}$ 以上で重量平均分子量が 10^5 以上の極性ポリマーを過氧化物架橋されるゴムに一定量配合することで耐ブルーム性が大幅に向上したパーオキサイド架橋性ゴム組成物が得られる。特に極性ゴムをHNBRにメタクリル酸亜鉛を配合したHNBR/ZnMA複合体とすることによって、硫黄架橋のものに比べてモジュラスなどの物性が劣るという従来技術の欠点を改良し、耐熱性に優れたゴム組成物を得ることができる。特に、本発明に従えばランフラットタイヤのサイド補強ゴムに必要な高硬度を維持しながら、汎用ゴムとの良好な加硫接着性を得ることが

でき、接着ゴム層を用いることなく、ランフラットタイヤを製造することができる。本発明では、ゴム組成物中のHNB R / Z n M A複合体の配合量を少なくすると高硬度を維持できなくなるが、有機過酸化物の架橋効率の高いB Rを一定量以上配合することと、窒素吸着比表面積を規定したカーボンブラックを配合することにより、加硫後の高硬度を維持しながら発熱性の著しく低いゴム組成物を得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. (A) 天然ゴム (NR)、ポリイソプレンゴム (IR)、スチレンーブタジエン共重合体ゴム (SBR)、ポリブタジエンゴム (BR)、エチレンープロピレンゴム (EPM)、エチレンープロピレンージエン三元共重合体ゴム (EPDM)、シリコーンゴム及びフッ素ゴムから選ばれる少なくとも1種のゴム95重量部以下60重量部超並びに (B) 溶解度パラメータ (S_p 値) が $17.6 (Pa^{1/2})$ 以上で、重量平均分子量が 10^5 以上の極性ポリマー5重量部以上40重量部未満 (但し、成分 (A) 及び (B) の合計量100重量部) を含んでなる、耐ブルーム性に優れた、過酸化物架橋されるゴム組成物。

2. 前記極性ポリマー (B) が共役ジエン単位の含有量が30重量%以下であるエチレン性不飽和ニトリルー共役ジエン系高飽和ゴム100重量部にエチレン性不飽和カルボン酸の金属塩20～120重量部を配合した組成物である請求項1に記載のゴム組成物。

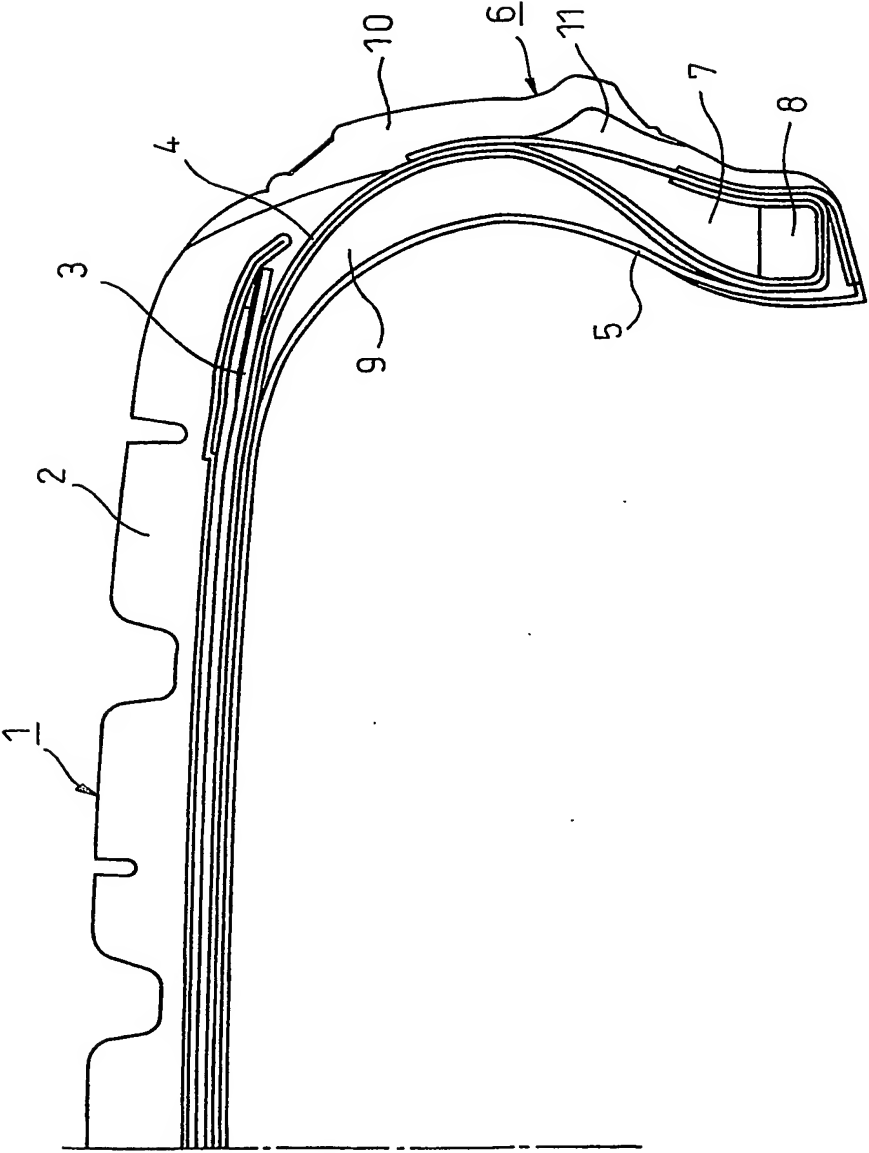
3. 成分 (A) として (A') ポリブタジエンゴム40重量部以上を含むゴム成分、成分 (B) として (B') 共役ジエン単位の含有量が30重量%以下であるエチレン性不飽和ニトリルー共役ジエン系高飽和共重合体ゴム100重量部にエチレン性不飽和カルボン酸の金属塩20～120重量部を配合した組成物を、成分 (A') と成分 (B') との合計量100重量部当り、5重量部以上40重量部未満並びに (C) 窒素吸着比表面積が $70 m^2 / g$ 以下のカーボンプラックを、成分 (A') と成分 (B') との合計量100重量部当り、成分 (B') と成分 (C) との合計量が20～70重量部となるような量で含んでなり、有機過酸化物で架橋させた請求項1に記載のゴム組成物。

4. 前記ゴム組成物の50%モジュラスが3.0～10MPaで、かつ100℃の $\tan \delta$ が0.15以下である請求項3に記載のゴム組成物。

5. 請求項3又は4に記載のゴム組成物を用いた空気入りタイヤ。

6. 請求項3又は4に記載のゴム組成物を、サイド補強ゴム及び／又はビードフィラーに、接着ゴムを用いることなく、用いたランフラット性能を有する空気入りタイヤ。

Fig.1



符号の一覧表

- 1 … 空気入りタイヤ（ランフラットタイヤ）
- 2 … キャップトレッド
- 3 … ベルト
- 4 … カーカス
- 5 … インナーライナー
- 6 … サイドトレッド
- 7 … ビードフィラー
- 8 … ビード
- 9 … 三日月形状のサイド補強ゴム層
- 10 … サイドウォール
- 11 … リムクッション

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010167

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L101/00, C08L21/00, B60C1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L101/00-101/16, C08L21/00-21/02, B60C1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 08-269241 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 15 October, 1996 (15.10.96), Claims; Par. No. [0011] (Family: none)	1-6
X	JP 2000-026674 A (HUTCHINSON une S.A.), 25 January, 2000 (25.01.00), Claims; Par. Nos. [0007], [0010] & EP 0964030 A1 & US 6251977 B1	1-4
X	US 2002-086944 A (BAYER AG.), 04 July, 2002 (04.07.02), Claim; Par. Nos. [0011], [0017] & WO 02/040586 A1 & JP 2004-514041 A	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 October, 2004 (06.10.04)Date of mailing of the international search report
26 October, 2004 (26.10.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010167

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-272023 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 03 October, 2000 (03.10.00), Claims (Family: none)	1-6
A	JP 11-147402 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 02 June, 1999 (02.06.99), Claims & WO 99/016823 A1 & US 6397913 B1	1-6
A	JP 11-208308 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 03 August, 1999 (03.08.99), Claims & WO 99/016823 A1 & US 6397913 B1	1-6
A	JP 2002-030187 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 31 January, 2002 (31.01.02), Claims & US 2002-0033217 A1	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L101/00、C08L 21/00、B60C 1/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L101/00-101/16、C08L 21/00-21/02、
B60C 1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN)
REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 08-269241 A (横浜ゴム株式会社) 1996. 1 0. 15 特許請求の範囲、【0011】 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 2000-026674 A (ハッチンソン ユン ソシエ テ アノニム) 2000. 01. 25 特許請求の範囲、【000 7】、【0010】 & EP 0964030 A1 & US 6251977 B1	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 10. 2004

国際調査報告の発送日

26.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中川 淳子

4 J

2940

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 2002-086944 A (BAYER AKTIENG ESELLSCHAFT) 2002. 07. 04 claim, 【0011】、【0017】 & WO 02/040586 A 1 & JP 2004-514041 A	1-6
A	JP 2000-272023 A (横浜ゴム株式会社) 200 0. 10. 03 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 11-147402 A (横浜ゴム株式会社) 1999. 0 6. 02 特許請求の範囲 & WO 99/016823 A1 & US 6397913 B1	1-6
A	JP 11-208308 A (横浜ゴム株式会社) 1999. 0 8. 03 特許請求の範囲 & WO 99/016823 A1 & US 6397913 B1	1-6
A	JP 2002-030187 A (横浜ゴム株式会社) 200 2. 01. 31 特許請求の範囲 & US 2002-0033 217 A1	1-6